

Our Ref.:
KOY-27

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

-----x
In re Application of: :
K. Fukusaka, et al :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: PHOTOTHERMOGRAPHIC IMAGING :
MATERIAL :
-----x

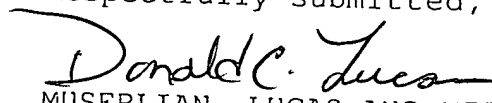
March 24, 2004

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent

Applications No.: 2003-079517 filed March 24, 2003 and
2003-102726 filed April 7, 2003



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 5 1 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 9 5 1 7]

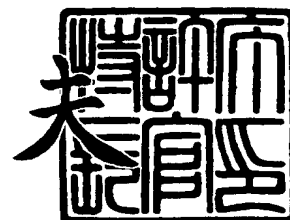
出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 5 6 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2589716

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502
G03C 1/20
G03C 5/16

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 福坂 潔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 中村 和明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 岩本 良平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 三浦 紀生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 香川 宣明

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

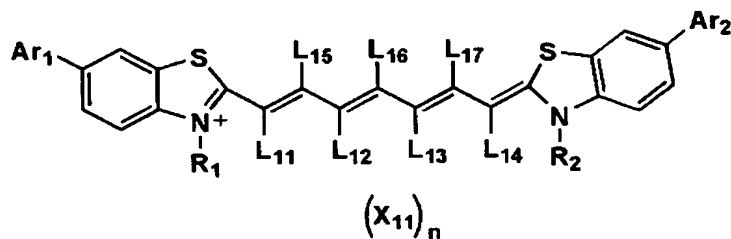
【発明の名称】 熱現像写真感光材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀を含んでなる熱現像写真感光材料において、下記一般式（1）で表される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【化 1】

一般式(1)

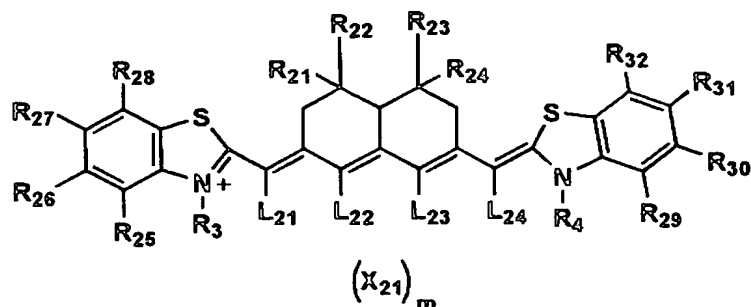


（式中、L₁₁～L₁₇は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基又は複素環基を表すか、或いはL₁₁はL₁₂と、L₁₂はL₁₃と、L₁₃はL₁₄と、L₁₅はL₁₆と、L₁₆はL₁₇との間で結合して5員～7員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R₁及びR₂は、各々独立に脂肪族基を表す。R₁とL₁₁、R₂とL₁₄は、互いに結合して5員～7員の環状構造を形成しても良い。Ar₁及びAr₂は、各々独立にアリール基又は複素環基を表す。X₁₁は、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンを表し、nは、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンの数を表す。）

【請求項 2】 支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀を含んでなる熱現像写真感光材料において、前記一般式（1）で表される化合物の少なくとも 1 種と下記一般式（2）で表される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【化 2】

一般式(2)

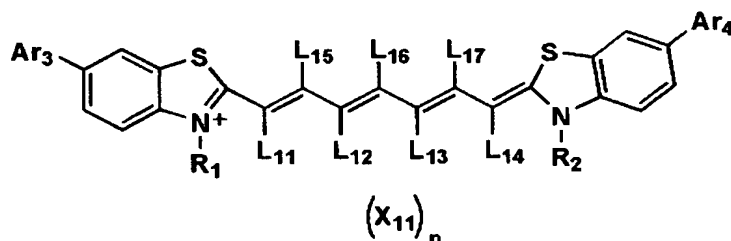


(式中、L₂₁～L₂₄は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、複素環基を表すか、或いはL₂₁はL₂₂と、L₂₂はL₂₃と、L₂₃はL₂₄との間で結合して5員～7員の環を形成するに必要な非金属原子群を表す。R₃及びR₄は、各々独立に脂肪族基を表す。R₃とL₂₁、R₄とL₂₄は、互いに結合して5員～7員の環状構造を形成しても良い。X₂₁は、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、mは、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。R₂₁～R₂₄は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R₂₅～R₃₂は、ベンゼン環上に置換可能な基を表す。R₂₅とR₂₆、R₂₆とR₂₇、R₂₇とR₂₈、R₂₉とR₃₀、R₃₀とR₃₁、R₃₁とR₃₂は、互いに結合して環状構造を形成しても良い。但し、R₂₇がアリール基又は複素環基であることは無い。)

【請求項 3】 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像写真感光材料。

【化 3】

一般式(3)

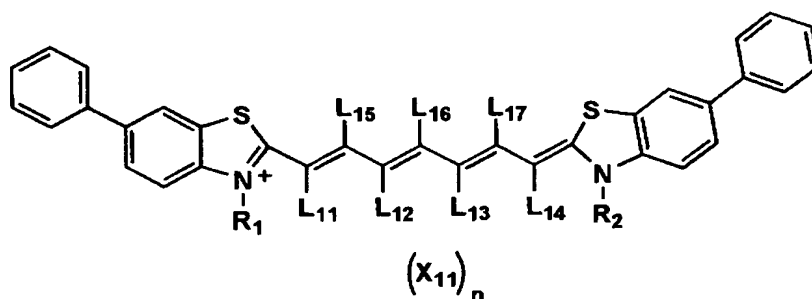


(式中、L₁₁～L₁₇は、前記一般式(1)のL₁₁～L₁₇と同義である。R₁及びR₂は、前記一般式(1)のR₁及びR₂と同義である。X₁₁は、前記一般式(1)のX₁₁と同義であり、nは、前記一般式(1)のnと同義である。Ar₃及びAr₄は、各々独立にアリール基を表す。)

【請求項 4】 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～3 に記載の熱現像写真感光材料。

【化 4】

一般式(4)



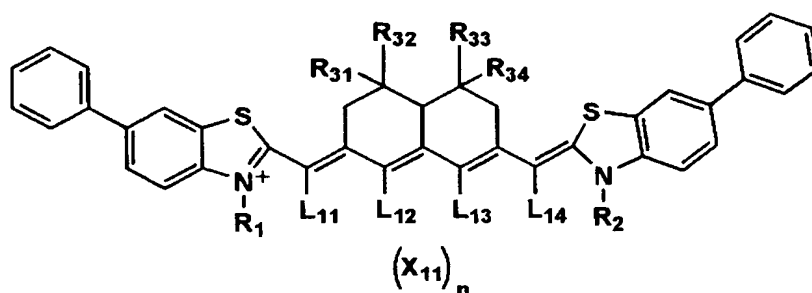
(式中、L₁₁～L₁₇は、前記一般式(1)のL₁₁～L₁₇と同義である。R₁及びR₂は、前記一般式(1)のR₁及びR₂と同義である。X₁₁は、前記一般式(1)のX₁₁と同義であり、nは、前記一般式(1)のnと同義である。)

【請求項 5】 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(5)で

表される化合物であることを特徴とする請求項 1～4 に記載の熱現像写真感光材料。

【化 5】

一般式(5)

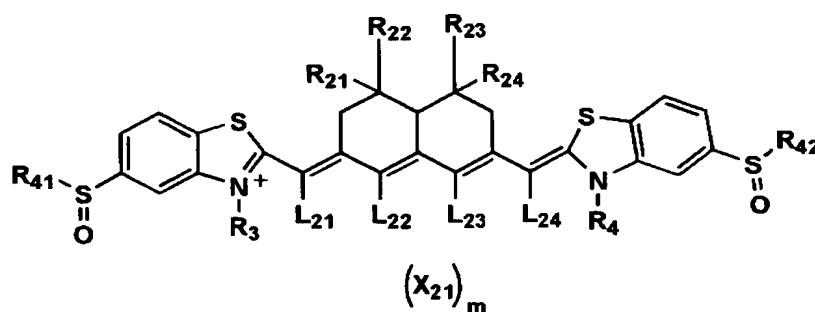


(式中、 $L_{11} \sim L_{14}$ は、前記一般式(1)の $L_{11} \sim L_{14}$ と同義である。 R_1 及び R_2 は、前記一般式(1)の R_1 及び R_2 と同義である。 X_{11} は、前記一般式(1)の X_{11} と同義であり、 n は、前記一般式(1)の n と同義である。 $R_{31} \sim R_{34}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)

【請求項 6】 前記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(6)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～5 に記載の熱現像写真感光材料。

【化 6】

一般式(6)



(式中、 $L_{21} \sim L_{24}$ は、前記一般式(2)の $L_{21} \sim L_{24}$ と同義である。 R_3 及び R_4 は、前記一般式(2)の R_3 及び R_4 と同義である。 X_{21} は、前記一般式(2)

)の X_{21} と同義であり、 m は、前記一般式(2)の m と同義である。 $R_{21} \sim R_{24}$ は、前記一般式(2)の $R_{21} \sim R_{24}$ と同義である。 R_{41} 及び R_{42} は、各々独立に、無置換の低級アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基を表す。)

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料を、レーザー光源を用いて露光した後、80℃から250℃で現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像写真感光材料及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一方、近年急激な進歩をしている半導体レーザーの技術は医療用画像出力装置の小型化を可能としてきた。当然、半導体レーザーを光源として利用できる赤外感光性熱現像写真材料の技術も開発され、分光増感技術としては、多くの技術(特許文献1～5参照。)が開示されている。

【0004】

しかし、レーザー光源を用いて記録される熱現像写真感光材料に於ては輝線波長に合わせて大きく光を吸収することが望まれている。しかしながら赤色から近赤外領域に極大吸収を持つ色素は共役鎖が長く環境の影響も受け易くなることか

ら、溶液中のモル吸光係数は高いが、調製中に色素が消色してしまったり、多数のコンホメーションをとって感材中では極大吸収強度の小さな幅広い吸収スペクトルを形成するような現象が起こり易い。また、最低空準位と最高被占準位の間隔が狭く、ハロゲン化銀粒子の伝導帯準位に対して最低空準位と最高被占準位が近づいていることから、カブリが生成し易くなったり、感度が低下するという問題が起こる。

【 0 0 0 5 】

従って、赤色から近赤外領域にかけて強く吸収する感光スペクトルを有する赤外感光性の熱現像写真感光材料、更には、高感度、低カブリであり、経時したときも性能変動の少ない赤外感光性の熱現像写真感光材料が望まれている。

【 0 0 0 6 】

これらの問題を解決するため手段として、種々の赤外増感色素及び赤外増感色素の併用技術（例えば、特許文献 6 ～ 1 9 参照。）が記載されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、これらに記載されている赤外増感色素では、感度が十分ではなく、熱現像時のカブリ及び経時保存時のカブリが高くなるという問題点があり、改善が求められていた。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特公平 3 - 1 0 3 9 1 号公報

【 0 0 0 9 】

【特許文献 2】

特公平 6 - 5 2 3 8 7 号公報

【 0 0 1 0 】

【特許文献 3】

特開平 5 - 3 4 1 4 3 2 号公報

【 0 0 1 1 】

【特許文献 4】

特開平 6 - 1 9 4 7 8 1 号公報

【0 0 1 2】

【特許文献 5】

特開平 6 - 3 0 1 1 4 1 号公報

【0 0 1 3】

【特許文献 6】

米国特許 3, 5 8 2, 3 4 4 号明細書

【0 0 1 4】

【特許文献 7】

米国特許 4, 9 7 5, 3 6 2 号明細書

【0 0 1 5】

【特許文献 8】

米国特許 5, 0 1 3, 6 4 2 号明細書

【0 0 1 6】

【特許文献 9】

E P 8 2 1 8 1 1 号明細書

【0 0 1 7】

【特許文献 1 0】

特表平 9 - 5 1 0 0 2 2 号公報

【0 0 1 8】

【特許文献 1 1】

特開平 5 - 7 2 6 5 9 号公報

【0 0 1 9】

【特許文献 1 2】

特開平 9 - 2 9 2 6 7 3 号公報

【0 0 2 0】

【特許文献 1 3】

特開平 9 - 1 6 6 8 4 4 号公報

【0 0 2 1】

【特許文献 1 4】

特開平 9-281631 号公報

【0022】

【特許文献 15】

特開平 9-281639 号公報

【0023】

【特許文献 16】

特開平 9-288327 号公報

【0024】

【特許文献 17】

特開平 10-73900 号公報

【0025】

【特許文献 18】

特開平 10-123663 号公報

【0026】

【特許文献 19】

特開平 10-123665 号公報

【0027】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高感度で経時保存性に優れた熱現像写真感光材料、及び画像形成方法を提供することにある、詳しくは、赤外線レーザー露光に対して高い感度及び低いカブリを有し、経時保存による特性変化の少ない熱現像写真感光材料及び、画像形成方法を提供することにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0029】

1. 支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀を含んでなる熱現像写真感光材料において、前記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含

有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0030】

2. 支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀を含んでなる熱現像写真感光材料において、前記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種と前記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【0031】

3. 前記一般式(1)で表される化合物が、前記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする前記1又は2に記載の熱現像写真感光材料。

【0032】

4. 前記一般式(1)で表される化合物が、前記一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする前記1～3に記載の熱現像写真感光材料。

【0033】

5. 前記一般式(1)で表される化合物が、前記一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする前記1～4に記載の熱現像写真感光材料。

【0034】

6. 前記一般式(2)で表される化合物が、前記一般式(6)で表される化合物であることを特徴とする前記1～5に記載の熱現像写真感光材料。

【0035】

7. 前記1～6のいずれか1項に記載の熱現像写真感光材料を、レーザー光源を用いて露光した後、80℃から250℃で現像することを特徴とする画像形成方法。

【0036】

本発明を更に詳しく説明する。前記一般式(1)において、L₁₁～L₁₇は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、複素環基を表し、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、アミノ基としては置換、非置換のものを含み、例えば、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルーフェニルアミノ基等が挙げられ

、アルキルチオ基としては例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基等が挙げられ、アリールチオ基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニルチオ基、*m*-フルオロフェニルチオ基等の基が挙げられ、低級アルキル基としては炭素数5以下の直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基等が挙げられる。低級アルコキシ基としては炭素原子数4以下の基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基等の基が挙げられ、アリールオキシ基としては置換、非置換のものを含み、具体的にはフェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、*m*-カルボキシフェニルオキシ基等の基が挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、*o*-トリル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*m*-ブロモフェニル基、*p*-トリル基、*p*-エトキシフェニル基等の基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基等の基が挙げられる。これらの基にはフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基等の基が置換できる。好ましくは、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又はアリール基であり、更に好ましくは低級アルキル基又はアリール基である。

【0037】

L₁₁はL₁₂と、L₁₂はL₁₃と、L₁₃はL₁₄と、L₁₅はL₁₆と、L₁₆はL₁₇との間で結合して5員～7員の環を形成してもよく、これらは5員～7員の環をするに必要な非金属原子群を表す。形成される5員～7員の環としては、例えば、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、デカリン環等が挙げられ、これらの環には、更に前記L₁₁～L₁₇で挙げた、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリール基が置換できる。好ましくは、シクロペンテン環又はデカリン環であり、更に好ましくはデカリン環である。

【0038】

R₁及びR₂は、各々独立に脂肪族基を表し、脂肪族基としては、例えば、炭素

原子数 1～30 の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o－ペンチル基、2－エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、炭素原子数 3～30 のアルケニル基（例えば、2－プロペニル基、3－ブテニル基、1－メチルー3－プロペニル基、3－ペンテニル基、1－メチルー3－ブテニル基、4－ヘキセニル基等）、炭素原子数 7～30 のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）が挙げられる。好ましくは、炭素数 1～20 の分岐或いは直鎖アルキル基又は炭素数 3～20 のアルケニル基である。

【0039】

これらの脂肪族基は、更に置換基を有しても良く、置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、p－トリル基、p－ブロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p－トリルオキシ基等）、シアノ基、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p－トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル基、2－ピロリジノン－1－イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3－メチルウレイド基、3－フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3－メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、複素環チオ基（例えば、2－チエニルチオ基、3－チエニルチオ、2－イミダゾリルチオ基等）、カルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基等）、チオアミド基（例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等）等の基、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォノ基、スルファート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルフィノ基、カルバ

モイル基（例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-テトラメチレンカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N, N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド基等）、スルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アシルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アシルアミノカルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、スルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。好ましくは、ビニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、スルホニル基、アシル基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、複素環チオ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、チオアミド基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又はアシルアミノカルボニル基が挙げられ、更に好ましくは、ビニル基、アリール基、シアノ基、アシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基又はヒドロキシ基が挙げられる。

【0040】

更に、 R_1 と L_{11} 、 R_2 と L_{14} は、互いに結合して5員～7員の環状構造を形成しても良い。

【0041】

Ar_1 及び Ar_2 は、各々独立にアリール基又は複素環基を表し、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブロモフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基等の基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基等の基が挙げられる。これ

らの基は、更に前記 R_1 及び R_2 で挙げた置換基を有しても良い。好ましくは、アリール基であり、更に好ましくは、フェニル基である。

【0042】

一般式(1)において、カチオン或いはアニオンの電荷を有する基が置換されている場合には各々、分子内の電荷が相殺するように当量のアニオン或いはカチオンで対イオンが形成される。例えば、 X_{11} で表される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンに於いて、カチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン(例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、ピリジニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等)、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロりん酸イオン等が挙げられる。nは、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。

【0043】

一般式(2)において、 $L_{21} \sim L_{24}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、複素環基を表し、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、アミノ基としては置換、非置換のものを含み、例えば、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基等が挙げられ、アルキルチオ基としては例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基等が挙げられ、アリールチオ基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニルチオ基、m-フルオロフェニルチオ基等の基が挙げられ、低級アルキル基としては炭素数5以下の直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基等が挙げられる。低級アルコキシ基としては炭素原子数4以下の基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i s o-プロポキシ基等の基が挙げられ、アリールオキシ基としては置換、非置換のもの

含み、具体的にはフェノキシ基、p-トリルオキシ基、m-カルボキシフェニルオキシ基等の基が挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブロモフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基等の基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基等の基が挙げられる。これらの基にはフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基等の基が置換できる。好ましくは、水素原子、低級アルキル基、アリール基又は複素環基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基又はフェニル基である。

【0044】

L₂₁はL₂₂と、L₂₂はL₂₃と、L₂₃はL₂₄との間で結合して5員～7員の環を形成してもよく、これらは5員～7員の環をするに必要な非金属原子群を表す。形成される5員～7員の環としては、例えば、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、デカリン環等が挙げられ、これらの環には、更に前記L₂₁～L₂₄で挙げた、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリール基が置換できる。好ましくは、シクロペンテン環又はデカリン環であり、更に好ましくはデカリン環である。

【0045】

R₃及びR₄は、各々独立に脂肪族基を表し、脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～30の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、炭素原子数3～30のアルケニル基（例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等）、炭素原子数7～30のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）が挙げられる。好ましくは、炭素数1～20の分岐或いは直鎖アルキル基又は炭素数3～20の

アルケニル基である。

【0046】

これらの脂肪族基は、更に置換基を有しても良く、置換基としては、前記一般式(1)の R_1 及び R_2 で挙げた置換基と同義である。

【0047】

更に、 R_3 と L_{21} 、 R_4 と L_{24} は、互いに結合して5員～7員の環状構造を形成しても良い。

【0048】

一般式(2)において、カチオン或いはアニオンの電荷を有する基が置換されている場合には各々、分子内の電荷が相殺するように当量のアニオン或いはカチオンで対イオンが形成される。例えば、 X_{21} で表される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンに於いて、カチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン(例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、ピリジニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等)、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロりん酸イオン等が挙げられる。mは、分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。

【0049】

$R_{21} \sim R_{24}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、neo-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げら

れる。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又はメチル基である。

【0050】

これらの基は、更に置換基を有しても良く、置換基としては、前記一般式(1)の R_1 及び R_2 で挙げた置換基と同義である。

【0051】

$R_{25} \sim R_{32}$ は、ベンゼン環上に置換可能な基を表し、具体的には、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、i s o -ブチル基等)、アリール基(単環並びに多環のものを含み、例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基、p -トリル基、p -ブチルフェニル基、ナフチル基等)、複素環基(例えば、テトラヒドロフリル基、2 -ピロリジノン-1 -イル基、チエニル基、フリル基、ピリジル基、カルバゾリル基、ピロリル基、インドリル基等の各基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、ビニル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、p -トリルオキシ基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、p -トルエンスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、ウレイド基(例えば、ウレイド基、3 -メチルウレイド基、3 -フェニルウレイド基等)、チオウレイド基(例えば、チオウレイド基、3 -メチルチオウレイド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、スルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル基、エタンスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等)、ヒドロキシ基、スチリル基、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基等)等が挙げられる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。好ましくは、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルキルチオ基、アリールチオ基又はスルフィニル基であり、更に好ましくは、スルフィニル基である。又、 R_{25} と R_{26} 、 R

26とR₂₇、R₂₇とR₂₈、R₂₉とR₃₀、R₃₀とR₃₁、R₃₁とR₃₂は、互いに結合して環状構造を形成しても良い。但し、R₂₇がアリール基又は複素環基であることは無い。

【0052】

一般式(3)において、L₁₁～L₁₇は、前記一般式(1)のL₁₁～L₁₇と同義である。R₁及びR₂は、前記一般式(1)のR₁及びR₂と同義である。

【0053】

X₁₁は、前記一般式(1)のX₁₁と同義であり、nは、前記一般式(1)のnと同義である。

【0054】

A_{r3}及びA_{r4}は、各々独立にアリール基を表し、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブロモフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基等の基が挙げられる。好ましくは、フェニル基である。

【0055】

一般式(4)において、L₁₁～L₁₇は、前記一般式(1)のL₁₁～L₁₇と同義である。R₁及びR₂は、前記一般式(1)のR₁及びR₂と同義である。

【0056】

X₁₁は、前記一般式(1)のX₁₁と同義であり、nは、前記一般式(1)のnと同義である。

【0057】

一般式(5)において、L₁₁～L₁₄は、前記一般式(1)のL₁₁～L₁₄と同義である。R₁及びR₂は、前記一般式(1)のR₁及びR₂と同義である。

【0058】

X₁₁は、前記一般式(1)のX₁₁と同義であり、nは、前記一般式(1)のnと同義である。

【0059】

R₃₁～R₃₄は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、アル

キル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*neo*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。これらの基は、更に置換基を有しても良く、置換基としては、前記一般式(1)の R_1 及び R_2 で挙げた置換基と同義である。好ましくは、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、更に好ましくは、水素原子である。

【0060】

一般式(6)において、 $L_{21} \sim L_{24}$ は、前記一般式(2)の $L_{21} \sim L_{24}$ と同義である。 R_3 及び R_4 は、前記一般式(2)の R_3 及び R_4 と同義である。

【0061】

X_{21} は、前記一般式(2)の X_{21} と同義であり、 m は、前記一般式(2)の m と同義である。 $R_{21} \sim R_{24}$ は、前記一般式(2)の $R_{21} \sim R_{24}$ と同義である。

【0062】

R_{41} 及び R_{42} は、各々独立に、無置換の低級アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基を表わし、無置換の低級アルキル基としては、炭素数5以下の、直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等が挙げられ、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、*p*-メトキシフェニルメチル基、*o*-アセチルアミノフェニルエチル基等が挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、*o*-トリル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*m*-ブロモフェニル基、*p*-トリル基、*p*-エトキシフェニル基等の基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば

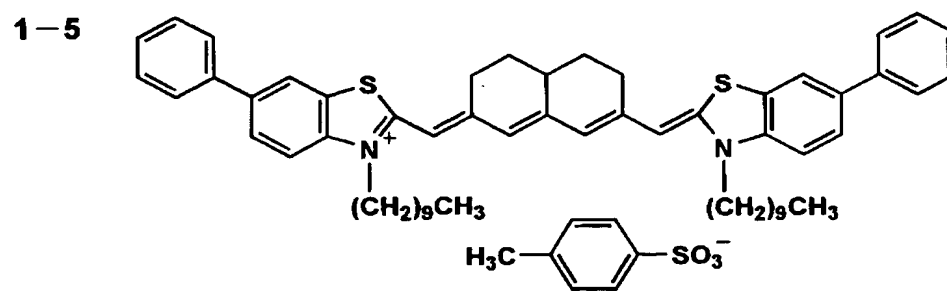
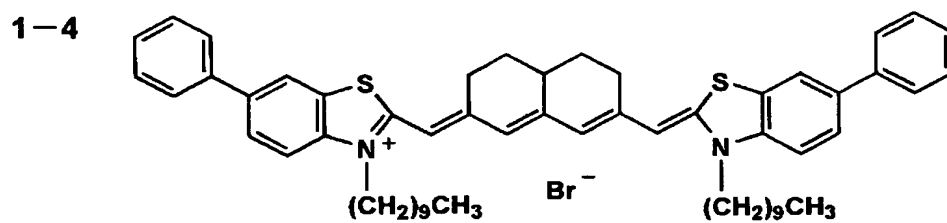
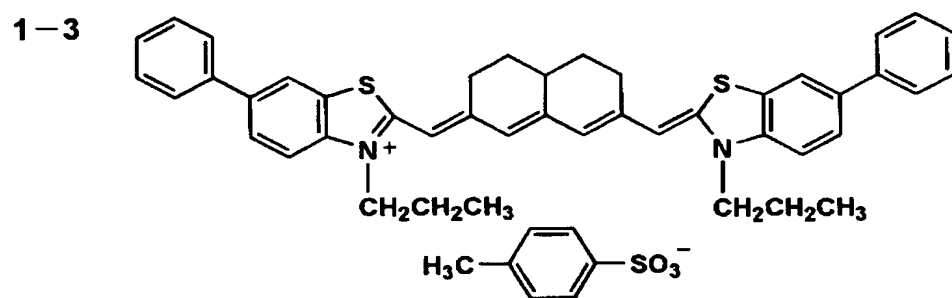
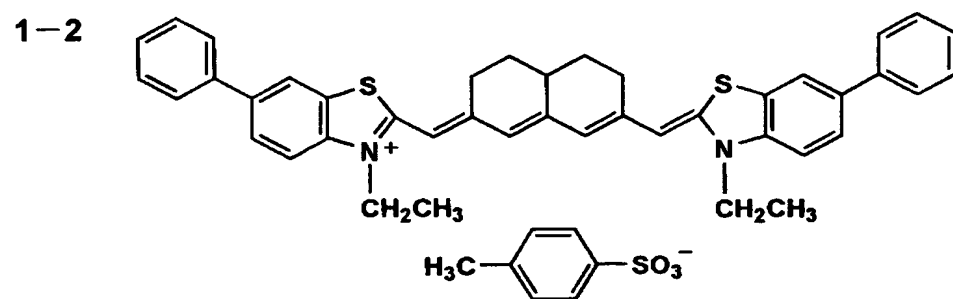
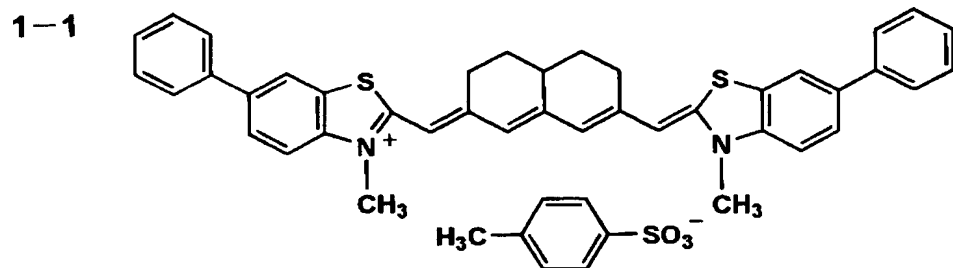
、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基等の基が挙げられる。これらの基には、更にフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基等の基が置換できる。好ましくは、無置換の低級アルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基又はフェニル基である。

【0063】

以下に、一般式(1)及び一般式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

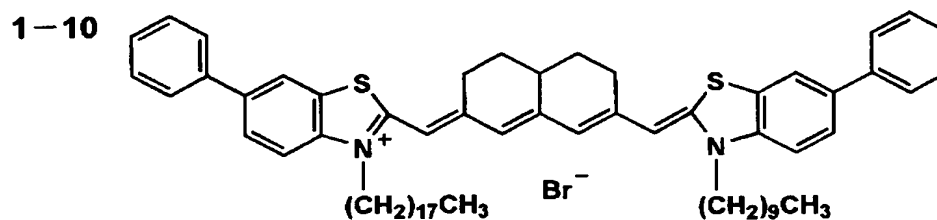
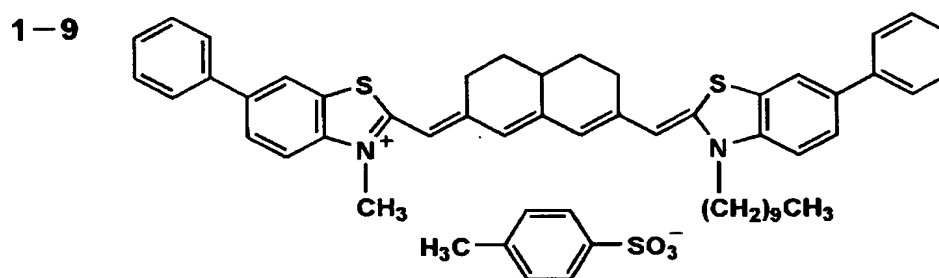
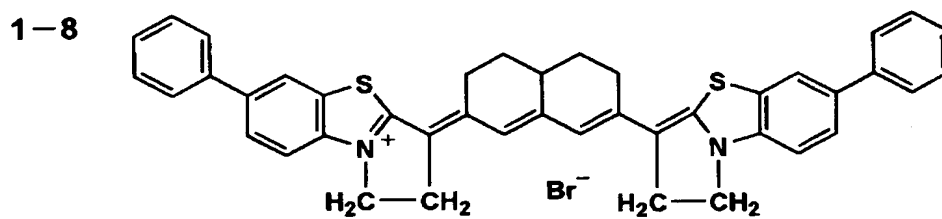
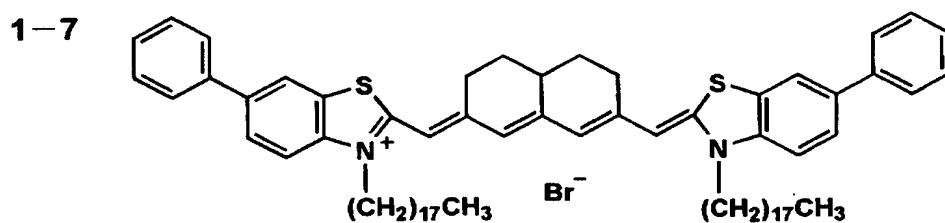
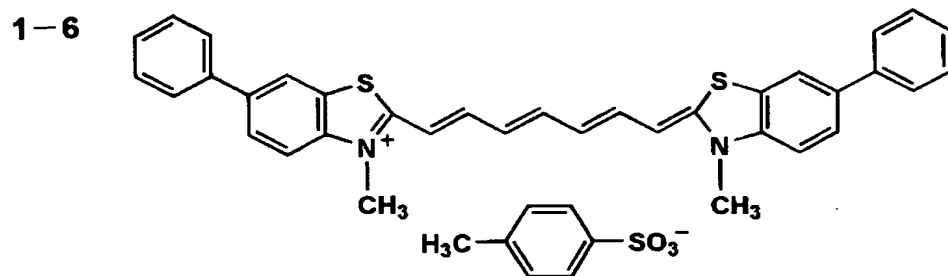
【0064】

【化 7】



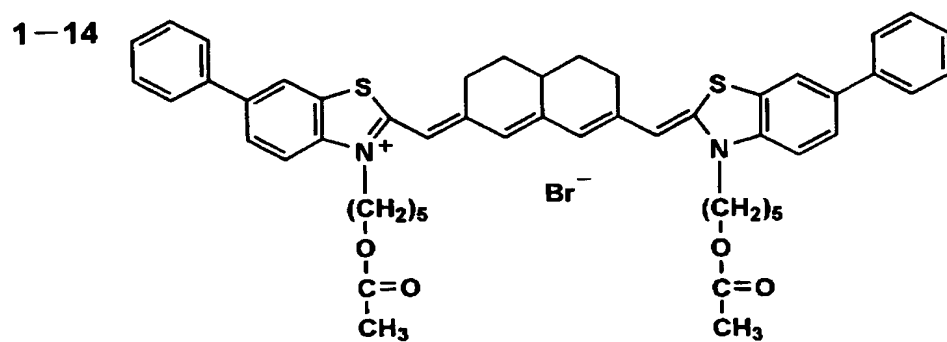
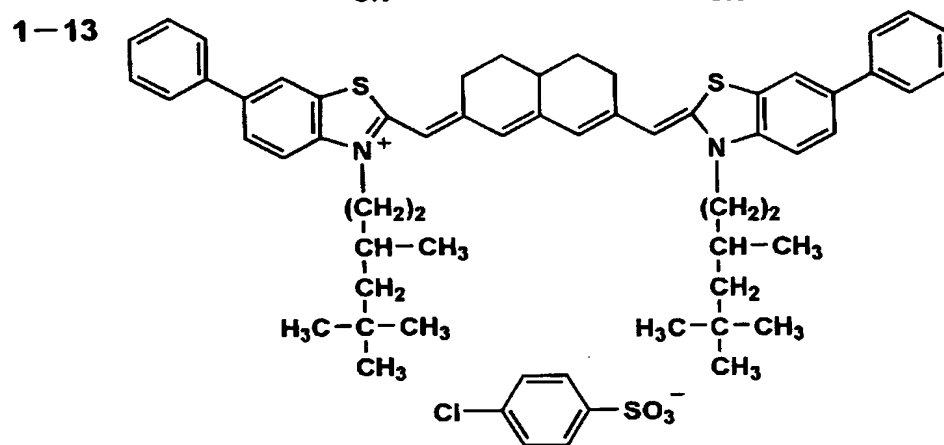
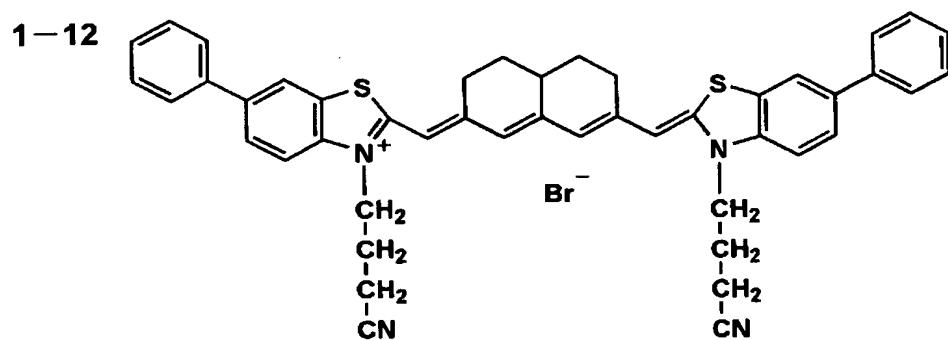
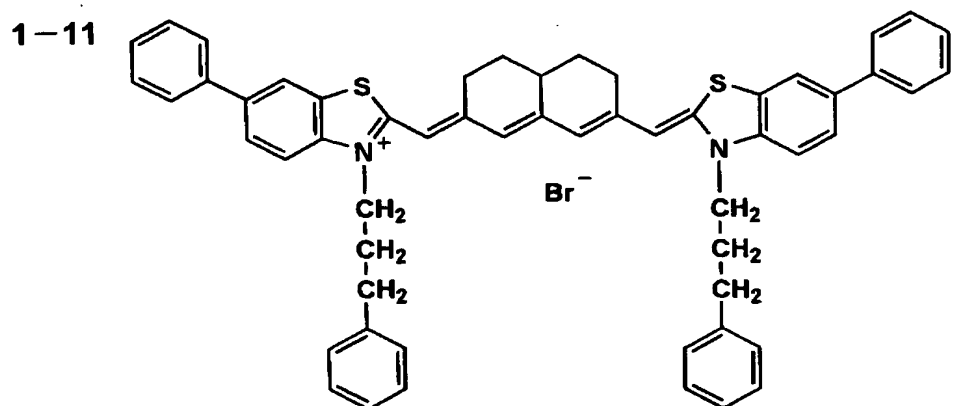
【0065】

【化 8】



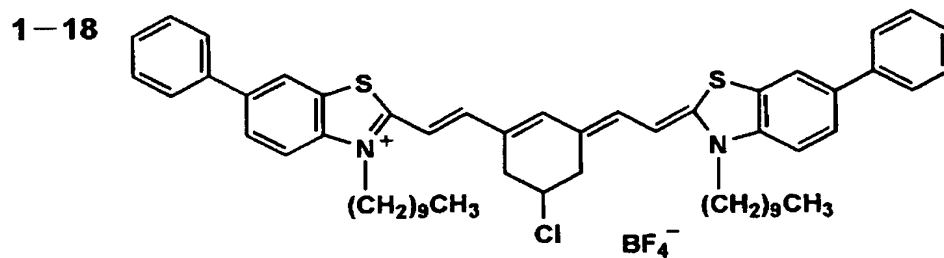
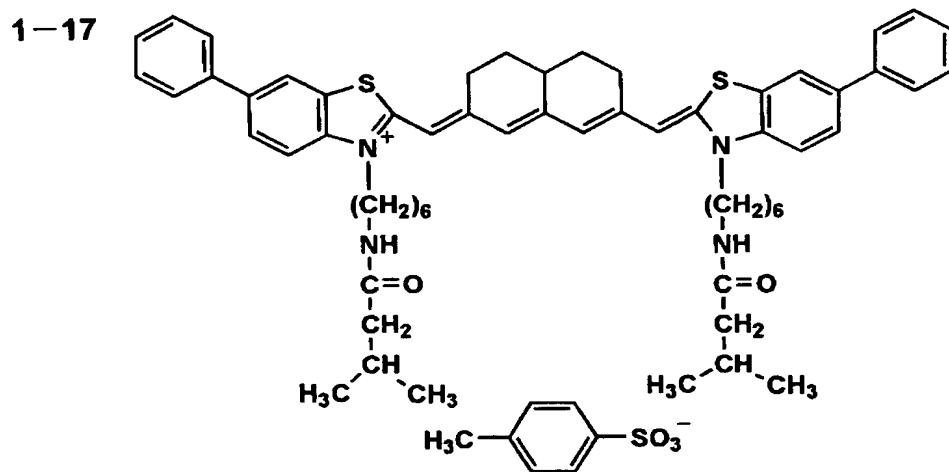
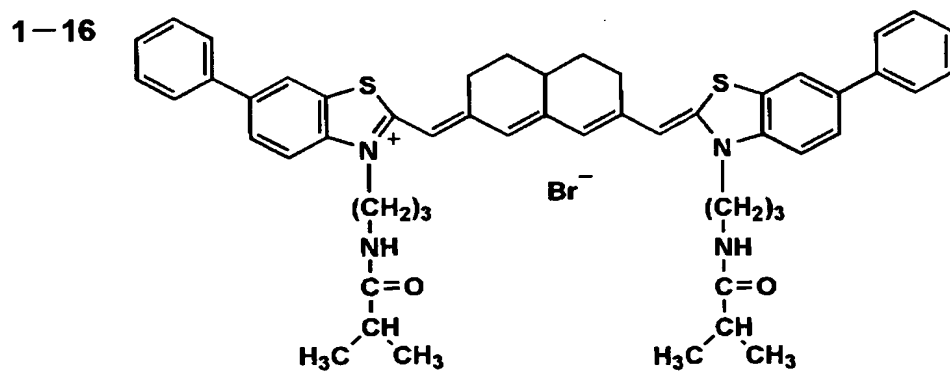
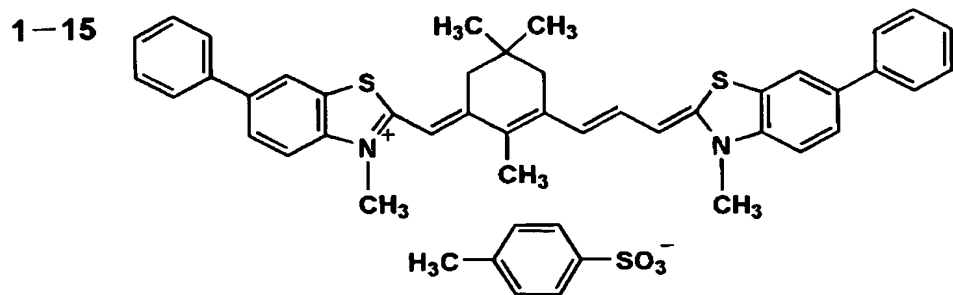
【 0 0 6 6 】

【化 9】



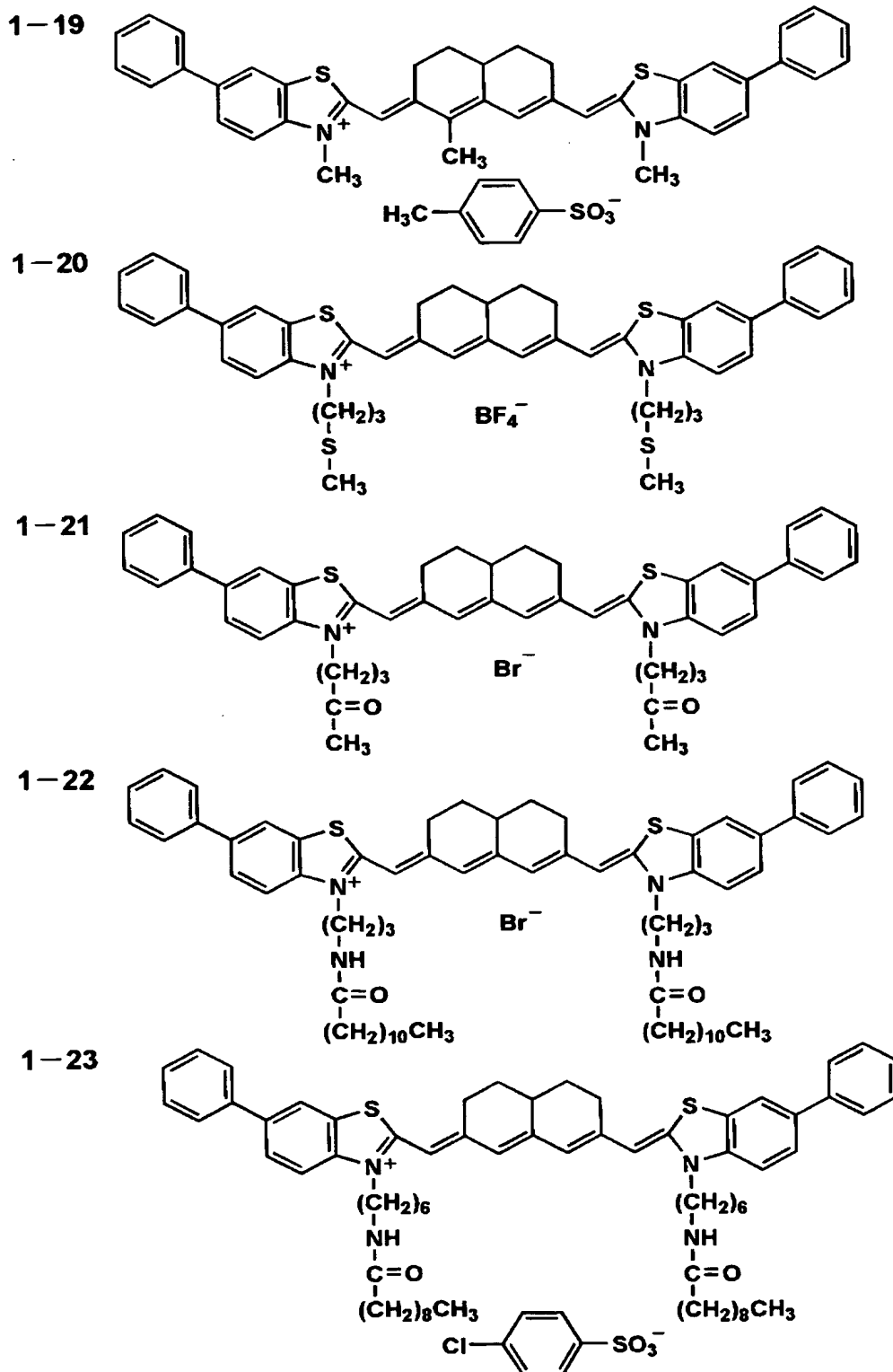
【0067】

【化 10】



【0068】

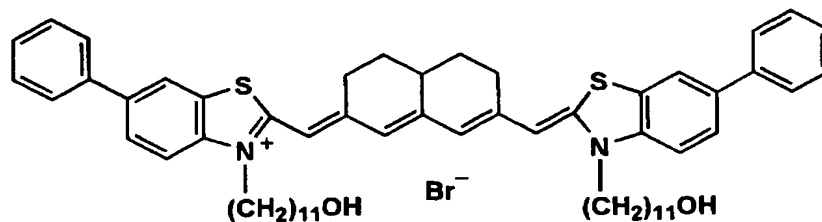
【化 1 1】



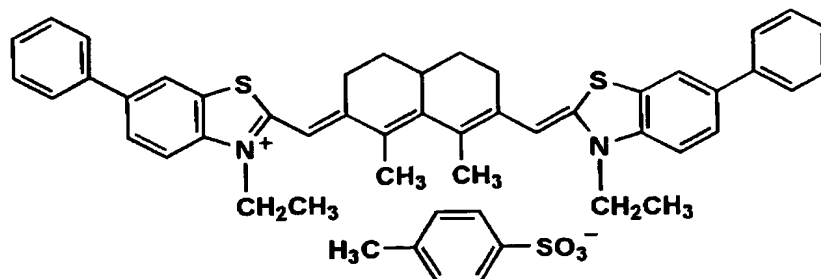
【0069】

【化 12】

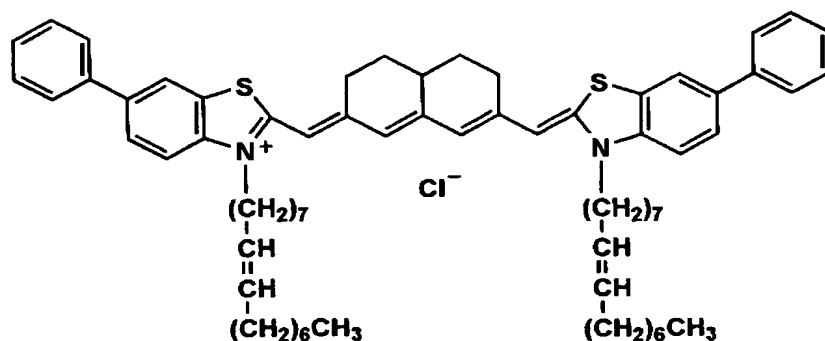
1-24



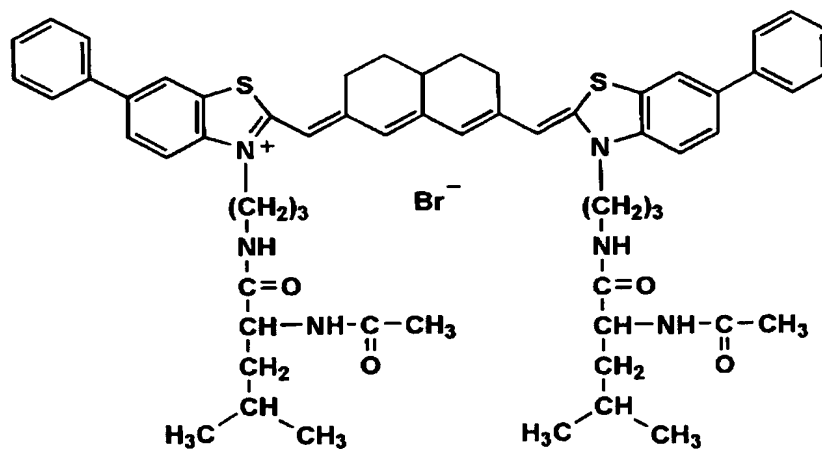
1-25



1-26



1-27



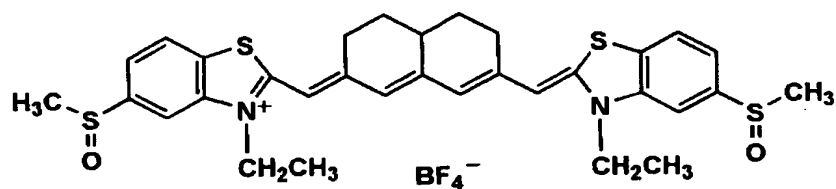
【0070】

以下に、一般式(2)及び一般式(4)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

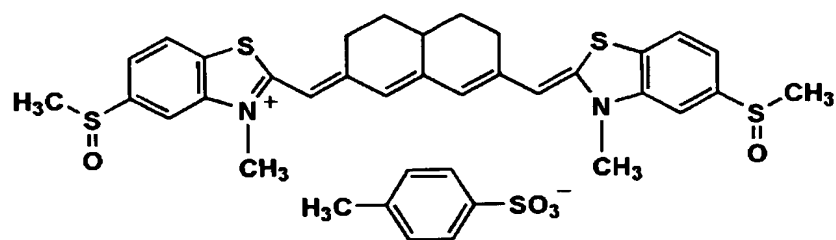
【0071】

【化13】

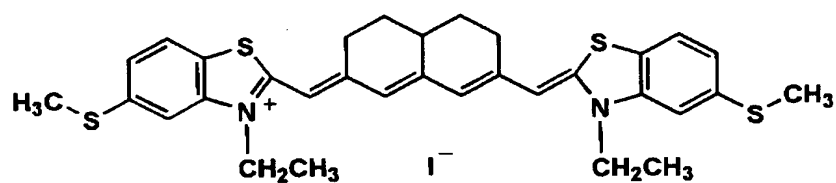
2-1



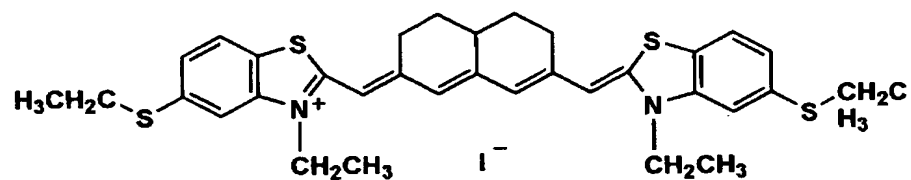
2-2



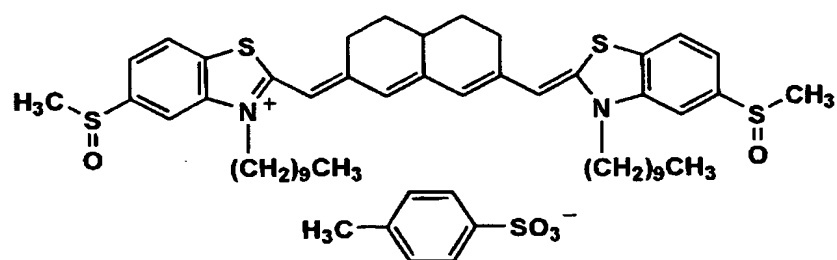
2-3



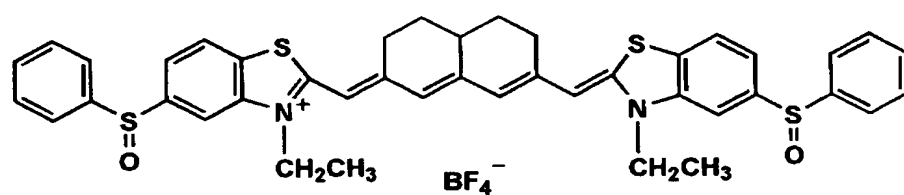
2-4



2-5



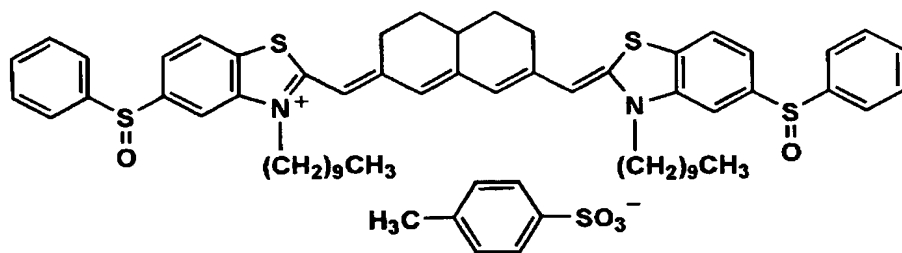
2-6



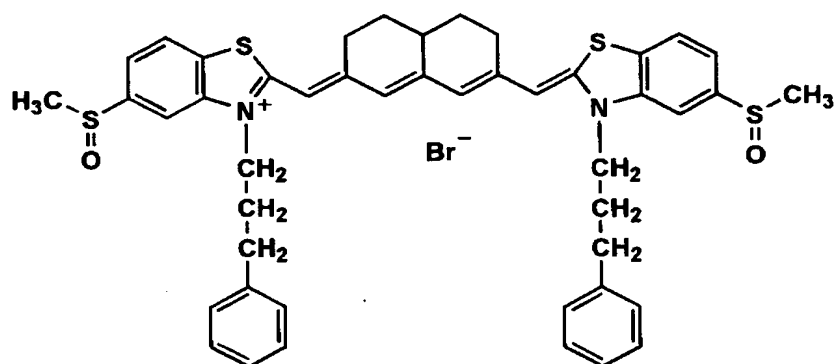
【0072】

【化 1 4】

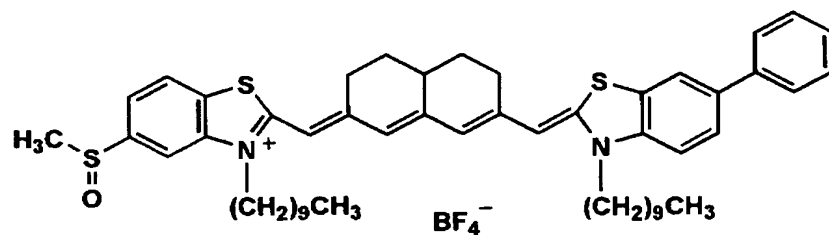
2-7



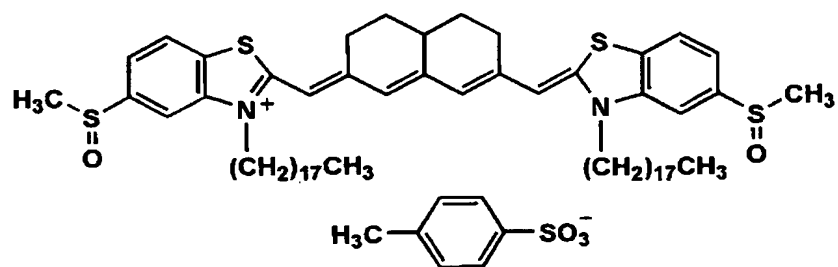
2-8



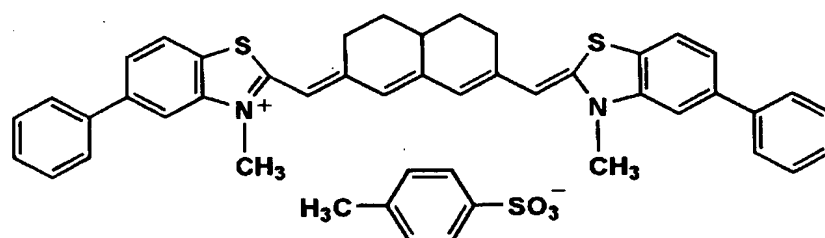
2-9



2-10



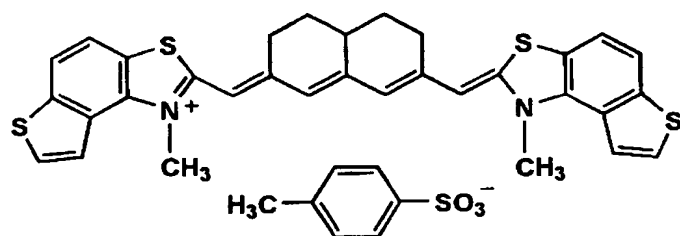
2-11



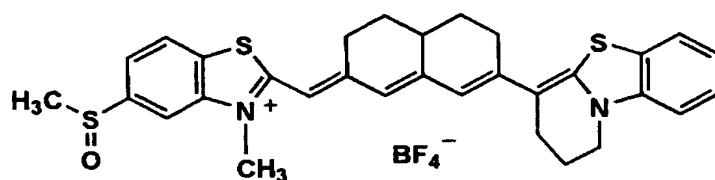
【0073】

【化15】

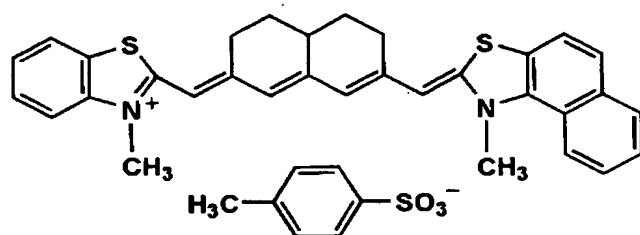
2-12



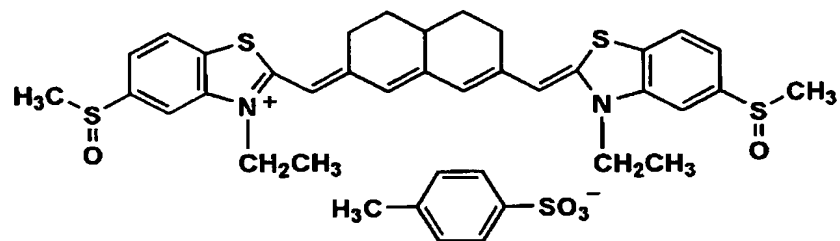
2-13



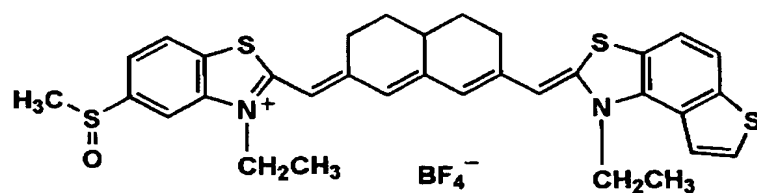
2-14



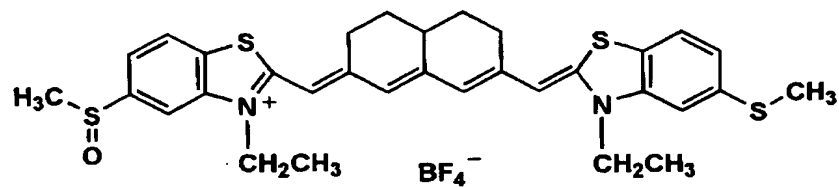
2-15



2-16



2-17



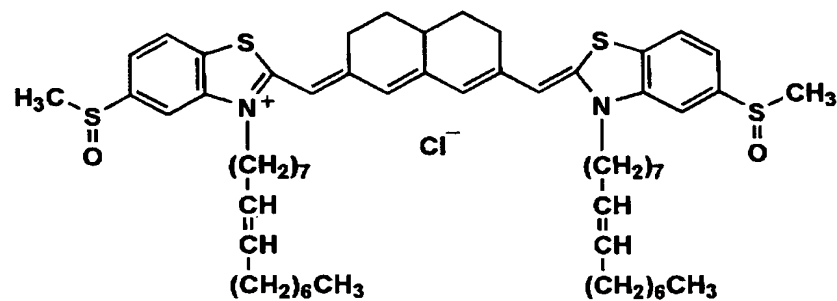
【0074】

【化 16】

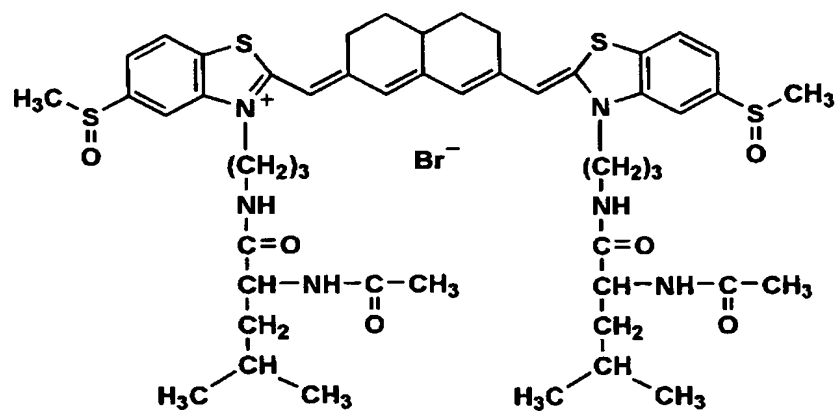
2-18



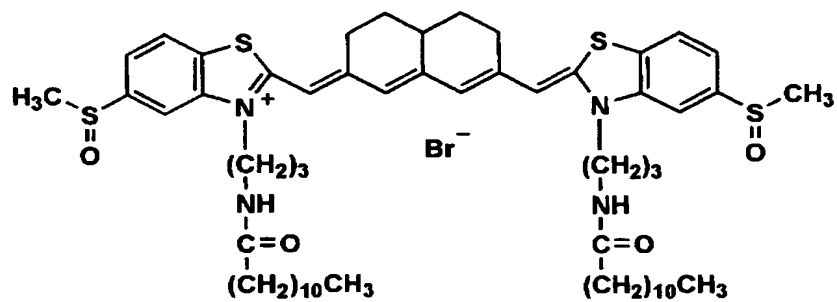
2-19



2-20



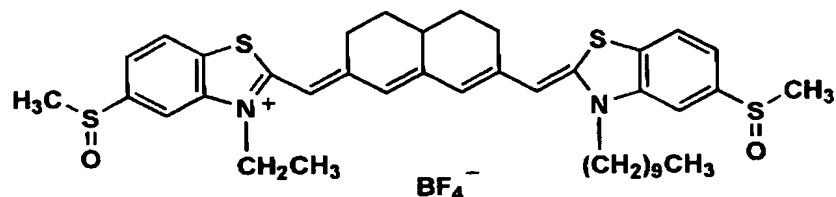
2-21



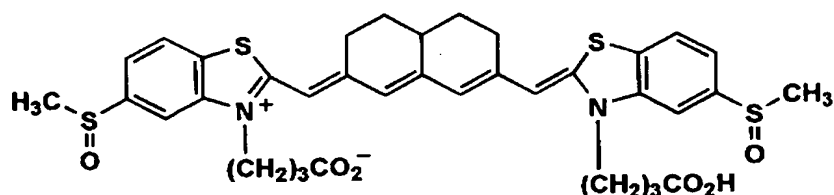
【0075】

【化 17】

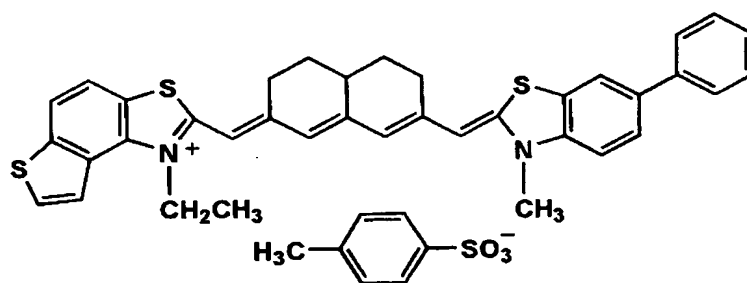
2-22



2-23



2-24



【0076】

本発明の一般式(1)～(6)で表される化合物(赤外増感色素又は増感色素ともいう)は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)、J. Ber., 64, 1664～1674 (1931)、Ukrain. Khim. Zhur., 21, 744～749 (1955)、英国特許第625, 245号、同第895, 930号、米国特許第2, 320, 439号、同第2, 398, 999号明細書に記載の方法によって容易に合成することができる。

【0077】

これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば、溶剤に添加して、或いは、微粒子状に分散した所謂固体分散状態でハロゲン化銀粒子或いはハロゲン化銀粒子／有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。又、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低かぶりを達成できる。

【0078】

又、増感色素は単独で用いた場合、又組み合わせた場合にも、合計でハロゲン化銀 1 モル当たり各々、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 2.5×10^{-3} モル、更に好ましくは 4×10^{-5} モル～ 1×10^{-3} モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有される。

【0079】

続いて、本発明の熱現像写真感光材料について説明する。本発明に係る有機銀塩は、還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸である。本発明において用いられる有機酸としては、脂肪族カルボン酸、炭素環式カルボン酸、複素環式カルボン酸、複素環式化合物等があるが、特に長鎖（10～30、好ましくは15～25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環を有する複素環式カルボン酸等が好ましく用いられる。また、配位子が4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機銀塩錯体も有用である。

【0080】

このような有機酸銀塩の例としては、Research Disclosure（以降、RDと略す）第17029及び第29963に記載されている。中でも、脂肪酸の銀塩が好ましく用いられ、特に好ましく用いられるのは、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀である。

【0081】

前述の有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法等が好ましく用いられ

る。また、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法を用いることも可能である。

【 0 0 8 2 】

本発明においては、有機銀塩は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が、例えば、球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は、好ましくは $0.01 \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ が好ましい。また、単分散とは、後述のハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が $1 \sim 30\%$ である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで濃度の高い画像が得られる。さらに、有機銀塩は、平板状粒子が全有機銀の 60 個数%以上であることが好ましい。本発明において、平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比（AR と略す）が 3 以上のものをいう。

【 0 0 8 3 】

$$\text{AR} = \text{平均粒径} (\mu\text{m}) / \text{厚さ} (\mu\text{m})$$

このような有機銀粒子は、必要に応じてバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機又は高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散で用いることのできる分散機としては、例えば、アンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。また、上記メディア分散機としては、例えば、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを挙げることができ、また高圧ホモジナイザとしては、例えば、壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【 0 0 8 4 】

本発明に用いられる有機銀粒子を分散する際に用いられる装置類において、該

有機銀粒子が接触する部材の材質として、例えば、ジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類又はダイヤモンドを用いることが好ましく、特にジルコニアを用いることが好ましい。

【0085】

本発明に用いられる有機銀粒子は、銀 1 g あたり 0.01～0.5 mg の Zr を含有することが好ましく、特に好ましくは 0.01～0.3 mg の Zr を含有する場合である。上記分散を行う際、バインダー濃度、予備分散方法、分散機運転条件、分散回数などを最適化することは、本発明に用いられる有機銀塩粒子を得る方法として非常に好ましい。

【0086】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑えるため及び良好な画質を得るために、平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが 0.1 μm 以下、より好ましくは 0.01～0.1 μm 、特に 0.02～0.08 μm が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を指す。又、ハロゲン化銀は、単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が 40% 以下をいう。更に好ましくは 30% 以下であり、特に好ましくは 20% 以下となる粒子である。

【0087】

$$\text{単分散度} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{平均粒径値}) \times 100$$

感光性ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 50% 以上、更には 70% 以上、特に 80% 以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0088】

また、本発明において、もう一つの好ましい感光性ハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r \mu\text{m}$ とし、

垂直方向の厚みを $h \mu\text{m}$ とした時のアスペクト比 (r/h) が 3 以上のものをいう。その中でも好ましくは、アスペクト比が 3~50 である。また、平板粒子の粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.01 \mu\text{m} \sim 0.08 \mu\text{m}$ が好ましい。これらの平板粒子は、米国特許第 5,264,337 号、同第 5,314,798 号、同第 5,320,958 号等に記載されており、容易に目的の平板粒子を得ることができる。

【0089】

感光性ハロゲン組成としては、特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967 年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966 年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964 年) 等に記載された方法に基づいて調製することができる。

【0090】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には、周期表の 6 族から 11 族に属する金属イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

【0091】

これらの金属イオンは、金属錯体又は金属錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの金属錯体又は金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される 6 配位金属錯体が好ましい。

【0092】

一般式 $[\text{ML}_6]^m$

式中、M は周期表の 6~11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子、m は 0、-、2-、3- 又は 4- を表す。L で表される配位子の具体例としては、例えば、ハロゲン化物 (弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シ

アナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっているともよい。

【0093】

Mとしては、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir) 及びオスミウム (Os) で好ましく、これらを含む遷移金属錯体イオンの具体例としては、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RuBr}_6]^{3-}$ 、 $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{4-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ 、 $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_4]^{-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{-}$ 、 $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN})]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN})]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$ 等が挙げられる。

【0094】

前述した金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンは、一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0095】

これらの金属を提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、即ち、核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後の任意の段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長

の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0096】

添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に、粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは、粒子内部に分布をもたせることができる。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0097】

粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中、もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0098】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子は、粒子形成後に脱塩してもしなくてもよいが、脱塩を施す場合、例えば、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法により、水洗、脱塩することができる。

【0099】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては、当業界でよく知られている硫黄増感法、セレン

増感法、テルル増感法等を用いることができる。また、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0100】

前述の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては、公知の化合物を用いることができるが、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては、例えば、ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）テルリド類、ビス（カルバモイル）テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）ジテルリド類、ビス（カルバモイル）ジテルリド類、 $P=Te$ 結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、 Te -オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ（ポリ）テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、 $P-Te$ 結合を有する化合物、含 Te ヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、及びコロイド状テルルなどを用いることができる。

【0101】

貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては、例えば、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許第2,448,060号、英国特許第618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0102】

還元増感法に用いられる化合物としては、例えば、アスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、ハロゲン化銀乳剤の pH を7以上又は pAg を8.3以下に保持して熟成することにより、還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアデクション部分を導入することにより、還元増感することができる。

【0103】

本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。本発明の熱現像写真感光材料に用いられる還元剤としては、一般に知られているものが挙げ

られ、例えば、フェノール類、2個以上のフェノール基を有するポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシシルアミン類、ハイドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等があり、さらに詳しくは例えば、米国特許第3,615,533号、同第3,679,426号、同第3,672,904号、同第3,751,252号、同第3,782,949号、同第3,801,321号、同第3,794,488号、同第3,893,863号、同第3,887,376号、同第3,770,448号、同第3,819,382号、同第3,773,512号、同第3,839,048号、同第3,887,378号、同第4,009,039号、同第4,021,240号、英国特許第1,486,148号、ベルギー特許第786,086号、特開昭50-36143号、同50-36110号、同50-116023号、同50-99719号、同50-140113号、同51-51933号、同51-23721号、同52-84727号、特公昭51-35851号に具体的に例示された還元剤等を挙げることができ、本発明は上記の公知な還元剤の中から適宜選択して使用することが出来る。選択方法としては、実際に還元剤を含む熱現像写真感光材料を作製し、その写真性能を直接評価することにより、還元剤の適否を確認する方法が最も効率的である。

【0104】

上記還元剤の中で、有機銀塩として脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合の好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、例えば1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン、1,1-ビス（

2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、6, 6'-ベンジリデン-ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)、6, 6'-ベンジリデン-ビス(2-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、6, 6'-ベンジリデン-ビス(2, 4-ジメチルフェノール)、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-エチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロパン等の米国特許第3, 589, 903号、同第4, 021, 249号、英国特許第1, 486, 148号、特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号、特公昭51-35727号に記載されたポリフェノール化合物、米国特許第3, 672, 904号に記載されたビスナフトール類、例えば、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、4, 4'-ジメトキシ-1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル等、更に米国特許第3, 801, 321号に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール、特願2002-32225及び特願2002-119143に記載されたポリフェノール化合物等を挙げることが出来る。特に好ましくは、特願2002-32225及び特願2002-119143に記載されたポリフェノール化合物である。

【0105】

本発明の熱現像写真感光材料に使用される還元剤の適量は、使用する有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤により一様ではないが、一般的には有機銀塩1

モル当たり 0.05～10モル、好ましくは 0.1～3モルの範囲が適当である。又この範囲内においては、上述した還元剤を2種以上併用してもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光層塗布液に添加し塗布することが、感光層塗布液の停滞時間による写真性能変動を小さくする上で好ましい。

【0106】

次に、本発明の熱現像写真感光材料の上記説明した項目を除いた構成要素について説明する。

【0107】

本発明の熱現像写真感光材料は、上述の有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、及び還元剤などを含有する画像形成層及び保護層をこの順に支持体上に積層させたもので、さらに、必要に応じて支持体と上記画像形成層との間に中間層を設置してなるものが好ましい。

【0108】

また、画像形成層とは反対の面には搬送性確保や、保護層とのブロッキング防止のためにバックング層を設置した熱現像写真感光材料も好適に用いることができる。なお、各層は単一層でも良いし、組成が同一あるいは異なる2層以上の複数の層で構成されていても良い。

【0109】

また、本発明では上述の各層を形成するために、バインダー樹脂が好ましく用いられる。このようなバインダー樹脂としては、従来から用いられている透明又は半透明なバインダー樹脂を適時選択して用いることができ、そのようなバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセター、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセター系樹脂、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸酪酸セルロー等のセルロース系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリルゴム共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン等の塩化ビニル系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いても良いし、2種以上の樹脂を併用して用いても良い。

【0110】

なお、前記バインダー樹脂は、本発明の目的を損なわない限り、保護層、中間層、あるいは必要な場合に設けられるバックコート層の各層に適時選択して用いることができる。尚、中間層やバックコート層には、活性エネルギー線で硬化可能なエポキシ樹脂やアクリルモノマーなどを層形成バインダー樹脂として使用しても良い。本発明では、以下に示す水系バインダー樹脂も好ましく用いられる。

【0111】

好ましい樹脂としては、水溶解性ポリマー又は水分散性疎水性ポリマー（ラテックス）を使用することができる。例えば、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンーアクリル酸共重合体、塩化ビニリデンーイタコン酸共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、アクリル酸アミドーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、スチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体等である。これらは、水性の塗布液を構成するが、塗布後乾燥し、塗膜を形成する段階で均一な樹脂膜を形成するものである。これらを使用する場合には、有機銀塩、ハロゲン化銀、還元剤等を水性の分散液として、これらのラテックスと混合して均一な分散液とした後、塗布することで熱現像画像形成層を形成することができる。乾燥により、ラテックスは粒子が融合し均一な膜を形成する。更に、ガラス転位点が -20°C ～ 80°C のポリマーが好ましく、特に -5°C ～ 60°C が好ましい。ガラス転位点が高いと、熱現像する温度が高くなり、低いとカブリやすくなり、感度低下や軟調化を招くからである。水分散ポリマーは、平均粒子径が 1 nm から数 $\mu\text{ m}$ の範囲の微粒子にして分散されたものが好ましい。水分散疎水性ポリマーはラテックスとよばれ、水系塗布のバインダーとして広く使用されている中で耐水性を向上させるというラテックスが好ましい。バインダーとして耐水性を得る目的のラテックス使用量は、塗布性を勘案して決められるが、耐湿性の観点からは多いほど好ましい。全バインダー質量に対するラテックスの比率は $50\sim 100\%$ が好ましく、特に $80\%\sim 100\%$ が好ましい。

【0112】

本発明において、これらのバインダー樹脂としては、固形分量として、銀付量

に対して 0.25～10 倍の量、例えば、銀付量が 2.0 g/m^2 の場合、ポリマーの付き量は $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。また、更に好ましくは銀付量の 0.5～7 倍量、例えば、銀付量が 2.0 g/m^2 なら、 $1.0 \sim 14 \text{ g/m}^2$ である。バインダー樹脂量が銀付量の 0.25 倍以下では、銀色調が大幅に劣化し、使用に耐えない場合があるし、銀付量の 10 倍以上では、軟調になり使用に耐えなくなる場合がある。

【0113】

さらに、本発明に係る画像形成層には、上述した必須成分、バインダー樹脂以外に、必要に応じてカブリ防止剤、調色剤、増感色素、強色増感を示す物質（強色増感剤ともいう）など各種添加剤を添加してもよい。

【0114】

本発明において、かぶり防止剤としては、例えば、米国特許第 3,874,946 号及び同第 4,756,999 号に開示されているような化合物、 $-C(X^1)(X^2)(X^3)$ （ここで X^1 及び X^2 はハロゲン原子を表し、 X^3 は水素又はハロゲン原子を表す）で表される置換基を 1 以上備えたヘテロ環状化合物、特開平 9-288328 号、同 9-90550 号、米国特許第 5,028,523 号及び欧州特許第 600,587 号、同第 605,981 号、同第 631,176 号等を開示されている化合物等を適時選択して用いることができる。

【0115】

現像後の銀色調を改良する目的で添加される色調剤としては、例えば、イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び 2,4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothionium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、

N, N' -ヘキサメチレン (1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール)、1, 8-(3, 6-ジオキサオクタン) ビス (イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリブロモメチルスルホニル) ベンゾチアゾールの組み合わせ) ; メロシアニン染料 (例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン (ベンゾチアゾリニリデン)) -1-メチルエチリデン) -2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン) ; フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩 (例えば、4-(1-ナフチル) フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン) ; フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム) ; フタラジン+フタル酸の組み合わせ; フタラジン (フタラジンの付加物を含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン) ; ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン) を挙げることができ、好ましい色調剤としては、フタラゾン、フタラジンである。なお、色調剤は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、後述する保護層に添加しても良い。

【0116】

また、強色増感剤としては、RD第17643、特公平9-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されている化合物を適時選択して用いることができ、本発明では、下記一般式 (M) で表される複素芳香族メルカプト化合物、実質的に前記のメルカプト化合物を生成する一般式 (Ma) で表されるジスルフィ

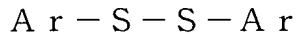
ド化合物を用いることができる。

【0117】

一般式 (M)



一般式 (Ma)



一般式 (M) において、M は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、Ar は 1 個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する複素芳香環又は縮合複素芳香環を表す。複素芳香環は、好ましくは、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン又はキナゾリンである。また、一般式 (Ma) において、Ar は上記一般式 (M) の場合と同義である。

【0118】

上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1～4 個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1～4 個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有することができる。

【0119】

本発明に用いられる強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀 1 モル当たり 0.001～1.0 モルの範囲で用いるのが好ましく、特に銀 1 モル当たり 0.01～0.5 モルの範囲にするのが好ましい。

【0120】

本発明に係る画像記録層には、ヘテロ原子を含む大環状化合物を含有させることができる。ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びセレン原子の少なくとも 1 種を含む 9 員環以上の大環状化合物が好ましく、12～24 員環がより好ましく、更に好ましいのは 15～21 員環である。

【0121】

代表的な化合物としてはクラウンエーテルで、下記の Pederson が 1967 年に合成し、その特異な報告以来、数多く合成されているものである。これらの化合物は、C. J. Pederson、Journal of American chemical society vol, 86 (2495)、7017~7036 (1967)、G. W. Gokel、S. H. Korzenio wski、“Macrocyclic polyethr synthesis”、Springer-Verlag (1982) 等に記載されている。

【0122】

本発明に係る画像形成層には上述した添加剤以外に、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は、RD Item 17029 (1978 年 6 月 p. 9~15) に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0123】

本発明において、画像形成層は単層でも良く、組成が同一あるいは異なる複数の層で構成しても良い。なお、画像形成層の膜厚は通常 10~30 μ m である。

【0124】

次に、本発明の熱現像写真感光材料の層構成として必須である支持体と保護層について詳述する。

【0125】

本発明の熱現像写真感光材料に用いられる支持体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、トリアセチルセルロース等の各樹脂フィルム、更には前記樹脂を 2 層以上積層してなる樹脂フィルム等を挙げることができる。

【0126】

本発明に係る支持体は、後述の画像記録方法において、潜像形成後熱で現像して画像形成することから、フィルム状に延伸しヒートセットしたものが寸法安定性の点で好ましい。なお、本発明の効果を阻害しない範囲で酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等のフィラーを添加してもよい。なお、支持体の厚みは、10～500 μm 程度、好ましくは25～250 μm である。

【0127】

本発明の熱現像写真感光材料に用いられる保護層としては、上述の画像形成層で記載したバインダー樹脂を必要に応じて選択して用いることができる。

【0128】

保護層に添加される添加剤としては、熱現像後の画像の傷つき防止や搬送性を確保する目的でフィラーを含有することが好ましく、フィラーを添加する場合の含有量は、層形成組成物中0.05～30質量%含有することが好ましい。

【0129】

さらに、滑り性や帯電性を改良するため、保護層には潤滑剤、帯電防止剤を含有しても良い、このような潤滑剤としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、(変性)シリコンオイル、(変性)シリコン樹脂、フッ素樹脂、フッ化カーボン、ワックス等を挙げることができ、また、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、金属酸化物又は導電性ポリマー等、「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 875～876等に記載の化合物、米国特許第5,244,773号カラム14～20に記載された化合物等を挙げることができる。さらに、本発明の目的を阻害しない範囲で、画像形成層に添加される各種添加剤を保護層に添加しても良く、これら添加剤の添加量は、保護層層形成成分の0.01～20質量%程度が好ましく、更に好ましくは、0.05～10質量%である。

【0130】

本発明において、保護層は単層でも良く、組成が同一あるいは異なるの複数層の層で構成しても良い。なお、保護層の膜厚は通常1.0～5.0 μm である。

【0131】

本発明では、上述の画像形成層、支持体及び保護層以外に、支持体と画像形成層との膜付を改良するための中間層を、また搬送性や帯電防止を目的としてバックコート層を設置しても良く、設置する場合の中間層の厚みは通常 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、バックニング層の厚みは通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0132】

本発明に係る画像形成層用塗布液、保護層用塗布液及び必要に応じて設置される中間層及びバックニング層用の各塗布液は、上述で述べた成分を、それぞれ溶媒に溶解若しくは分散して調製することができる。

【0133】

上記調製で用いることのできる溶媒としては、有機合成化学協会編の「溶剤ポケットブック」等に表示されている溶解度パラメーターの値が $6.0 \sim 15.0$ の範囲のものであればよく、本発明に係る各層を形成する塗布液に用いることのできる溶媒としては、ケトン類として、例えば、アセトン、イソフォロン、エチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アルコール類として、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。グリコール類として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。エーテルアルコール類として、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。エーテル類として、例えば、エチルエーテル、ジオキサン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピル等が挙げられる。炭化水素類として *n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。塩化物類として、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロベンゼン等が挙げられるが、但し、本発明の効果を阻害しない範囲であればこれらに限定されない。

【0134】

また、これらの溶媒は、単独又は数種類組合わせて使用できる。尚、熱現像写真感光材料中の上記溶媒の残留量は、塗布後の乾燥工程の温度条件等を適宜設定することにより調整でき、残存溶媒量は合計量で $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、更に好ましくは、 $10 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

【0135】

塗布液を調製する際に、分散が必要な場合には、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、コボルミル、トロンミル、サンドミル、サンドグラインダー、S q e g v a r i アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、高速ミキサー、ホモジナイザ、超音波分散機、オープンニーダー、連続ニーダー等、従来から公知の分散機を適時選択して用いることができる。

【0136】

上述のようにして調製した塗布液を塗布するには、例えば、エクストルージョン方式の押し出しコータ、リバースロールコータ、グラビアロールコータ、エアドクターコータ、ブレードコータ、エアナイフコータ、スクイズコータ、含浸コータ、バーコータ、トランスファロールコータ、キスコータ、キャストコータ、スプレーコータ等の、公知の各種コータステーションを適時選択して用いることができる。これらのコータの中で、形成層の厚みムラを無くするためには、エクストルージョン方式の押し出しコータやリバースロールコータ等のロールコータを用いることが好ましい。

【0137】

又、保護層を塗布する場合、画像形成層がダメージを受けないものであれば特に制限はないが、保護層形成塗布液に用いられる溶媒が、画像形成層を溶解する可能性がある場合には、上述したコータステーションの中で、エクストルージョン方式の押し出しコータ、グラビアロールコータ、バーコータ等を使用することができる。尚、これらの中でグラビアロールコータ、バーコータ等接触する塗布方法を用いる場合には、搬送方向に対して、グラビアロールやバーの回転方向は順転でもリバースでも良く、また順転の場合には等速でも、周速差を設けても良い。

【0138】

更に、各構成層を積層する際には、各層毎に塗布乾燥を繰り返してもよいが、ウェットーオンーウェット方式で同時重層塗布して乾燥させても良い。その場合、例えば、リバースロールコート、グラビアロールコート、エアドクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、バーコート、トランスファロールコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート等とエクストルージョン方式の押し出しコートとの組み合わせにより塗布することができ、この様なウェットーオンーウェット方式における重層塗布においては、下側の層が湿潤状態になったままで上側の層を塗布するので、上下層間の接着性が向上する。

【0139】

さらに、本発明では少なくとも画像形成層用塗布液を塗布した後、本発明の目的を有効に引き出すために、塗膜を乾燥させる温度を65～100℃の範囲であることが好ましい。乾燥温度が65℃よりも低い場合は、反応が不十分であるため、経時による感度の変動が起こる場合があり、また、100℃よりも高い場合には、製造直後の熱現像写真感光材料自身にかぶり（着色）を生じる場合がある為好ましくない。また、乾燥時間は乾燥時の風量により一概に規定できないが、通常2～30分の範囲で乾燥させることが好ましい。

【0140】

なお、上述の乾燥温度は、塗布後直ぐに前述の温度範囲の乾燥温度で乾燥させても良いし、乾燥の際に生じる塗布液のマランゴニーや、温風の乾燥風によって生じる表面近傍が初期に乾燥することにより生ずるムラ（ユズ肌）を防止する目的からは、初期の乾燥温度を65℃よりも低温で行い、その後前述の温度範囲の乾燥温度で乾燥させても良い。

【0141】

以上、本発明の熱現像写真感光材料及びその好適な製造方法により、本発明の目的を達成することはできるが、さらに、画像記録方法を最適化することにより、干渉縞のない鮮明な画像を得ることができる。

【0142】

次いで、本発明の熱現像写真感光材料に好適な画像記録方法について詳述する。

【0143】

本発明で用いることのできる画像記録方法としては、露光面とレーザ光のなす角度、レーザの波長、使用するレーザの数により三つの態様に大別され、それらを単独で行っても良いし、二種以上の態様を組み合わせても良く、このような画像形成方法にすることで干渉縞のない鮮明な画像を得ることができる。

【0144】

本発明において、画像記録方法として好適な態様としては、熱現像写真感光材料の露光面とレーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ光を用いて、走査露光により画像を形成することが挙げられる。このように、入射角を垂直からずらすことにより、仮に層間界面での反射光が発生した場合においても、画像形成層に達する光路差が大きくなることから、レーザ光の光路での散乱や減衰が生じて干渉縞が発生しにくくなる。なお、ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下であることをいう。

【0145】

また、本発明の画像記録方法におけるさらに好適な態様としては、露光波長が単一でない縦マルチレーザを用いて、走査露光により画像を形成することが挙げられる。このような、波長に幅を有する縦マルチレーザ光で走査すると縦単一モードの走査レーザ光に比べ、干渉縞の発生が低減される。なお、ここで言う縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

【0146】

さらに、上述した画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レー

ザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、請求項7に係る画像形成方法においては、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200nmの半導体レーザを好ましく用いることが特徴である。

【0147】

なお、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、熱現像写真感光材料に走査されるとき熱現像写真感光材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 μ m、長軸径として5～100 μ mの範囲であり、レーザ光走査速度は熱現像写真感光材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、熱現像写真感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0148】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0149】

実施例1

〔下引済み写真用支持体の作製〕

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉

市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175 μ mの、光学濃度で0.170（コニカ株式会社製デンシトメータPDA-65にて測定）に青色着色したPETフィルム両面に8W/m²・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し乾燥させて下引層B-1とした。

【0150】

《下引塗布液 a-1》

ブチルアクリレート (30 質量%)

t-ブチルアクリレート (20 質量%)

スチレン (25 質量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25 質量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 270 g

C-1 0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g

水で 1 l に仕上げる

《下引塗布液 b-1》

ブチルアクリレート (40 質量%)

スチレン (20 質量%)

グリシジルアクリレート (40 質量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 270 g

C-1 0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g

水で 1 l に仕上げる

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、 $8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ になる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

【0151】

《下引上層塗布液 a-2》

ゼラチン 0.4 g/m^2 になる質量

C-1 0.2 g

C-2 0.2 g

C-3 0.1 g

シリカ粒子 (平均粒径 $3 \mu\text{m}$) 0.1 g

水で 1 l に仕上げる

《下引上層塗布液 b-2》

C-4	60 g
C-5 を成分とするラテックス液（固形分 20 %）	80 g
硫酸アンモニウム	0.5 g
C-6	12 g
ポリエチレングリコール（質量平均分子量 600）	6 g

水で 1 l に仕上げる

《バック面側塗布》

メチルエチルケトン（MEK）830 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical 社、CAB 381-20）84.2 g およびポリエステル樹脂（Bostic 社、Vitel PE 2200 B）4.5 g を添加し、溶解した。次に、溶解した液に、0.30 g の染料 1 を添加し、さらにメタノール 43.2 g に溶解した F 系活性剤（旭硝子社、サーフロン KH 40）4.5 g と F 系活性剤（大日本インク社、メガファック F 120 K）2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに 1 質量 % の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W. R. Grace 社、シロイド 64 X 6000）を 75 g 添加、攪拌しバック面側の塗布液を調製した。

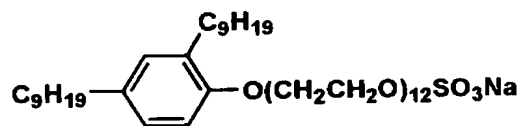
【0152】

このように調製した、バック面塗布液を、上述した下引上層 B-2 の上に乾燥膜厚が 3.5 μ m になるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度 100 °C、露点温度 10 °C の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

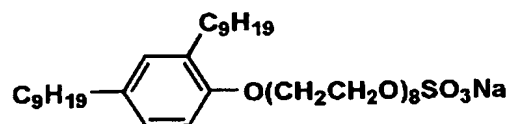
【0153】

【化 18】

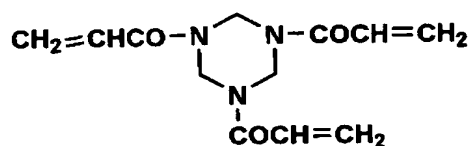
C-1



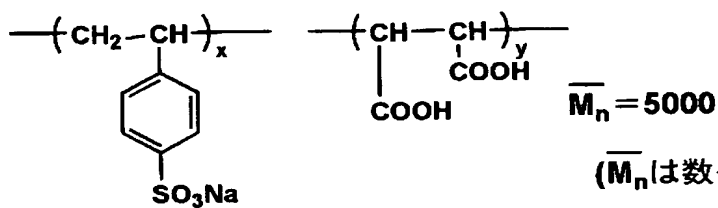
C-2



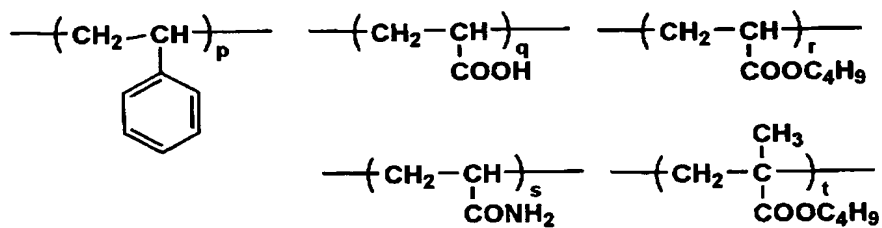
C-3



C-4

(\overline{M}_n は数平均分子量) $x:y=75:25$ (質量比)

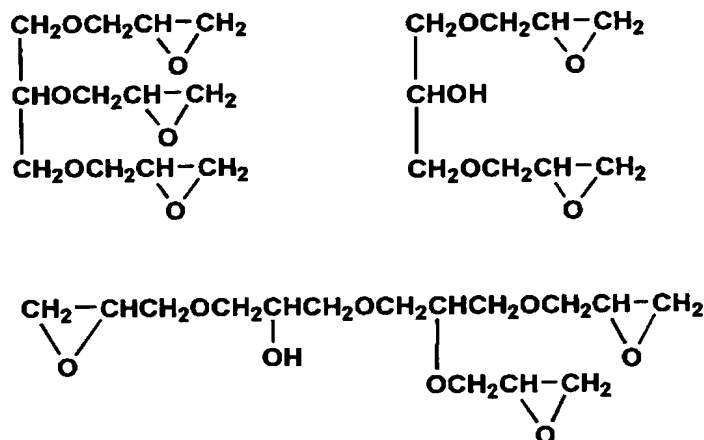
C-5

 $p:q:r:s:t=40:5:10:5:40$ (質量比)

【0154】

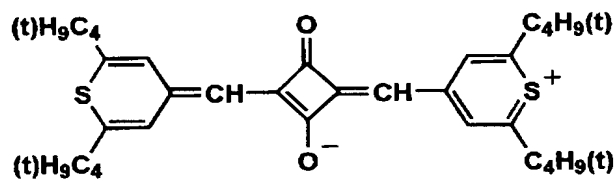
【化19】

C-6



の3種の混合物

染料1



【0155】

《感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製》

A 1

フェニルカルバモイル化ゼラチン

88.3 g

化合物(A) (10%メタノール水溶液)

10 ml

臭化カリウム

0.32 g

水で5429 ml に仕上げる

B 1

0.67 mol/L 硝酸銀水溶液

2635 ml

C 1

臭化カリウム

51.55 g

沃化カリウム 1.47 g

水で 660 ml に仕上げる

D 1

臭化カリウム 154.9 g

沃化カリウム 4.41 g

塩化イリジウム (1% 溶液) 0.93 ml

水で 1982 ml に仕上げる

E 1

0.4 mol/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

F 1

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げる

G 1

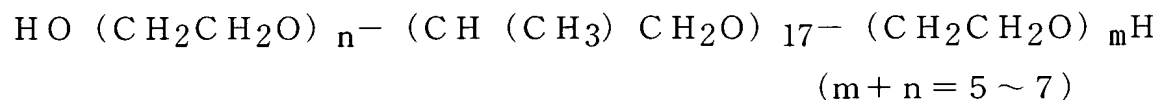
56% 酢酸水溶液 18.0 ml

H 1

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げる

化合物 (A) :



特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液 (A 1) に溶液 (B 1) の 1/4 量及び溶液 (C 1) 全量を温度 45℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。1 分後、溶液 (F 1) の全量を添加した。この間 pAg の調整を (E 1) を用いて適宜行った。6 分間経過後、溶液 (B 1) の 3/4 量及び溶液 (D 1) の全量を、温度 45℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。5 分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液 (G 1) を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2000 ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン

化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 (H1) を加え、60℃ に昇温し、更に 120 分攪拌した。最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161 g になるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

【0156】

この乳剤は平均粒子サイズ 0.058 μ m、粒子サイズの変動係数 12%、〔100〕面比率 92% の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

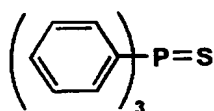
【0157】

次に上記乳剤に硫黄増感剤 S-5 (0.5% メタノール溶液) 240 ml を加えさらにこの増感剤の 1/20 モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し 55℃ にて 120 分間攪拌して化学増感を施した。

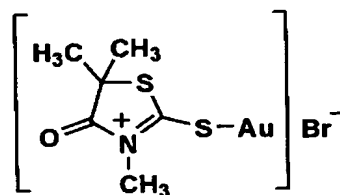
【0158】

【化20】

硫黄増感剤 S-5



金増感剤 Au-5



【0159】

《粉末有機銀塩 A の調製》

4720 ml の純水にベヘン酸 130.8 g、アラキジン酸 67.7 g、ステアリン酸 43.6 g、パルミチン酸 2.3 g を 80℃ で溶解した。次に 1.5 M / L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム

溶液の温度を 5 5℃に保ったまま、4 5. 3 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 A と純水 4 5 0 m l を添加し 5 分間攪拌した。

【0 1 6 0】

次に 1 M/L の硝酸銀溶液 7 0 2. 6 m l を 2 分間かけて添加し、1 0 分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $2 \mu S / c m$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（株式会社セイシン企業製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が 0. 1 % になるまで乾燥して有機銀塩の乾燥済み粉末有機銀塩 A を得た。なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0 1 6 1】

《予備分散液 A の調製》

ポリビニルブチラール粉末（Monsanto 社製、Butvar B-79）1 4. 5 7 g をメチルエチルケトン 1 4 5 7 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら粉末有機銀塩 A 5 0 0 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

【0 1 6 2】

《感光性乳剤分散液 1 の調製》

予備分散液 A をポンプを用いてミル内滞留時間が 1. 5 分間となるように、0. 5 mm 径のジルコニアビーズ（東レ製トレセラム）を内容積の 8 0 % 充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速 8 m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

【0 1 6 3】

《安定剤液の調製》

1. 0 g の安定剤 1、0. 3 1 g の酢酸カリウムをメタノール 4. 9 7 g に溶

解し安定剤液を調製した。

【0164】

《赤外増感色素液Aの調製》

2. 7×10^{-5} モルの赤外増感色素（表1に記載）、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤2および365mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを31.3mlのMEKに暗所にて溶解し赤外増感色素液Aを調製した。

【0165】

《添加液aの調製》

現像剤としての1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサンを27.98gと1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの前記染料1をMEK110gに溶解し添加液aとした。

【0166】

《添加液bの調製》

3.56gのカブリ防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し添加液bとした。

【0167】

《感光層塗布液の調製》

不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1（50g）およびMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、カブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390 μ lを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494 μ lを添加して20分攪拌した。続いて、安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Monsanto社 Butvar B-79）13.31gを添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300／モーベイ社社製の脂肪族イソシアネート（1

0%MEK溶液)、4.27gの添加液bを順次添加し攪拌することにより感光層塗布液を得た。

【0168】

《マット剤分散液の調製》

セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社、7.5gのCAB171-15) をMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム (Speciality Minerals社、Super-Pflex200) 5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散しマット剤分散液を調製した。

【0169】

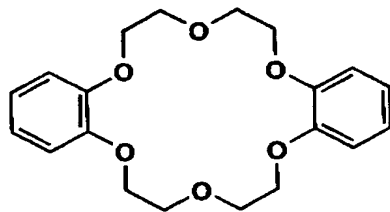
《表面保護層塗布液の調製》

MEK (メチルエチルケトン) 865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical社、CAB171-15) を96g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社、パラロイドA-21) を4.5g、ビニルスルホン化合物 (VSC) を1.5g、ベンズトリアゾールを1.0g、F系活性剤 (旭硝子社、サーフロンKH40) を1.0g、添加し溶解した。次に上記マット剤分散液30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

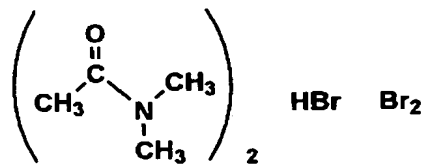
【0170】

【化 2 1】

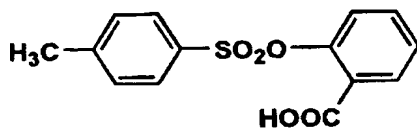
安定剤1



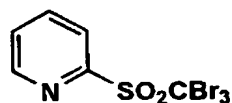
カブリ防止剤1



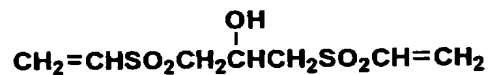
安定剤2



カブリ防止剤2



ビニルスルホン化合物(VSC)



【0 1 7 1】

《感光層面側塗布》

前記感光層塗布液と表面保護層塗布液を押し出し（エクストルージョン）コーターを用いて、バック面塗布済み支持体の上述した下引上層A-2の上に同時に重層塗布することにより熱現像写真感光材料を作製した。塗布は、感光層は塗布銀量 1.9 g/m²、表面保護層は乾燥膜厚で 2.5 μm になる様にしておこな

った。その後、乾燥温度 7 5 ℃、露点温度 1 0 ℃の乾燥風を用いて、1 0 分間乾燥を行い、塗布試料（熱現像写真感光材料）1 - 1 ~ 1 - 1 4 を得た。

【0 1 7 2】

《露光及び現像処理》

上記のように作製した熱現像写真感光材料の乳剤面側から、高周波重量にて波長 8 0 0 n m ~ 8 2 0 n m の縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与えた。この際に、熱現像写真感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を 7 5 度として画像を形成した。（なお、当該角度を 9 0 度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。）

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて熱現像写真感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、1 1 0 ℃で 1 5 秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は 2 3 ℃、5 0 % R H に調湿した部屋で行った。得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、感度（未露光部分よりも 1 . 0 高い濃度を与える露光量の比の逆数）およびカブリで評価し、試料 1 - 1 の感度を 1 0 0 とする相対値で表 1 に示した。

【0 1 7 3】

「生保存性の評価」

内部が 2 5 ℃、相対湿度 5 5 % に保たれた密閉容器中に塗布試料を 3 枚入れた後 5 0 ℃で 7 日間経時した（強制経時）。この中の 2 枚めの試料について、上記センシトメトリーの評価と同じ処理を行い、感度及びカブリの評価を行った。

【0 1 7 4】

【表 1】

試料番号	赤外増感色素	カブリ	感度	50℃、7 日保存後		備 考
				カブリ	感度	
1-1	2-3	0.20	100	0.29	89	比 較
1-2	2-11	0.21	82	0.26	70	比 較
1-3	2-24	0.23	90	0.34	81	比 較
1-4	1-1	0.17	108	0.21	103	本発明
1-5	1-4	0.16	110	0.20	105	本発明
1-6	1-5	0.16	110	0.20	105	本発明
1-7	1-7	0.15	112	0.19	105	本発明
1-8	1-11	0.18	109	0.22	104	本発明
1-9	1-13	0.17	108	0.21	102	本発明
1-10	1-16	0.15	110	0.18	105	本発明
1-11	1-20	0.19	115	0.23	111	本発明
1-12	1-23	0.15	111	0.18	108	本発明
1-13	1-26	0.14	110	0.16	108	本発明
1-14	1-27	0.15	113	0.18	110	本発明

【0175】

表 1 より、本発明の試料は、比較に比べ、高感度でありながら、カブリが低く、現像処理前の保存性に優れている。

【0176】

実施例 2

以下に示す以外は実施例 1 と同様にして、熱現像写真感光材料試料 2-1 ～ 2-16 を作製した。

【0177】

《赤外増感色素液 B の調製》

2 種の赤外増感色素の総モル（各増感色素の添加量は表 2 に記載）を 2.7×10^{-5} モルとして添加し、1.488 g の 2-クロロ安息香酸、2.779 g の安定剤 2 および 365 mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを 31.3 ml の MEK に暗所にて溶解し赤外増感色素液 B を調製した。

【 0 1 7 8 】

露光、現像処理及び各種の評価は実施例 1 と同様に行い、結果を表 2 に示した。尚、感度は試料 2 - 1 の感度を 1 0 0 とする相対値で示した。

【 0 1 7 9 】

【表 2】

試料 番号	赤外増感色素 1	赤外増感色素 2	添加量($\times 10^{-5}$ mol)		カブリ	感度	50°C、7 日保存後		備 考
			赤外増感色素 1	赤外増感色素 2			カブリ	感度	
2-1	2-3	-	2.7	0	0.20	100	0.29	89	比較
2-2	2-1	2-11	1.35	1.35	0.20	82	0.26	71	比較
2-3	2-1	2-12	1.62	1.08	0.24	82	0.38	71	比較
2-4	2-1	-	2.7	0	0.18	96	0.23	89	比較
2-5	2-3	2-1	1.35	1.35	0.20	97	0.28	87	比較
2-6	2-5	2-24	1.35	1.35	0.21	96	0.30	88	比較
2-7	1-1	-	2.7	0	0.17	108	0.21	103	本発明
2-8	1-1	2-1	1.35	1.35	0.15	108	0.18	105	本発明
2-9	1-4	2-1	1.35	1.35	0.14	111	0.16	109	本発明
2-10	1-4	2-1	1.08	1.62	0.13	110	0.15	105	本発明
2-11	1-7	2-11	0.81	1.89	0.12	111	0.14	108	本発明
2-12	1-7	2-12	1.62	1.08	0.15	114	0.19	109	本発明
2-13	1-16	2-1	1.35	1.35	0.13	110	0.15	107	本発明
2-14	1-26	2-1	1.62	1.08	0.11	111	0.14	108	本発明
2-15	1-26	2-5	1.35	1.35	0.10	110	0.12	109	本発明
2-16	1-27	2-1	1.35	1.35	0.12	113	0.14	112	本発明

【0180】

表 2 より、本発明の赤外増感色素と他の赤外増感色素を 2 種併用することにより、比較に比べて、高感度でありながら、カブリが低く、現像処理前の保存性に

優れている。又、本発明の赤外増感色素を 1 種使用した場合と比べても、感度が同等以上であり、カブリが低く、現像処理前の保存性に優れている。

【 0 1 8 1 】

【発明の効果】

本発明により、高感度で経時保存性に優れた熱現像写真感光材料、及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

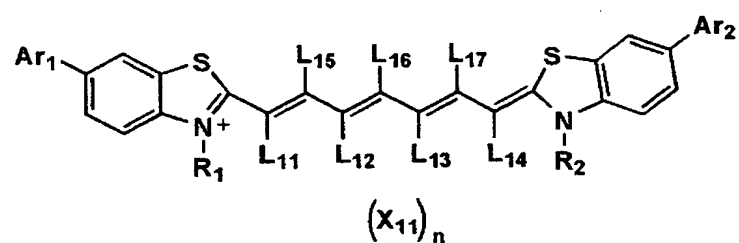
【要約】

【課題】 高感度で経時保存性に優れた熱現像写真感光材料、及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀を含んでなる熱現像写真感光材料において、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像写真感光材料。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 9 5 1 7
受付番号	5 0 3 0 0 4 6 6 7 1 8
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月24日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 5 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社